

003145979

WPI Acc No: 81-06521D/198105

Photographic coating soln. for UV-absorbent filter layer - contg.
triazole UV absorber emulsified with non-fluorinated anionic surfactant
and amphoteric betaine-type fluorinated surfactant

Patent Assignee: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Week.
JP 55149938	A	19801121	198105 B

Priority Applications (No Type Date): JP 7958489 A 19790511

Abstract (Basic): JP 55149938 A

Photographic coating soln. has dispersion compsn. layer
constituting at least one photographic layer which contains (a)
triazole series UV absorber emulsified with (b) nonfluorinated anionic
surfactant and 1-50 wt.% of (c) amphoteric betaine type fluorinated
surfactant based on the amt. of (b).

Component (C) is cpd. contg. hydrophilic gp. of formula (I), (II),
(III) or (IV). In the formulae, R1, R2 and R3 are each 1-10C alkyl
and/or nonmetallic atom gp. necessary to form a heterocyclic quat.
nitrogen nucleus; B is 1-6C alkylene or heterocyclic bond-contg.
alkylene; A is carboxylate or sulphonate. Component (a) is of formula
(V). In (V) R, R1 and R2 are each H, halo, nitro, 1-18C alkyl, 1-18C
alkoxy, aryl or aryloxy. Component (b) is alkyl sulphuric acid ester
salt, sulphosuccinic acid salt or sulphonic acid salt.

The addn. of (c) lowers the surface tension without damaging the
dispersion stability and improves antistatic characteristics,
physical properties of the film, etc.

?

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-149938

⑬ Int. Cl.³
G 03 C 1/38
1/06

識別記号

庁内整理番号
6791-2H
6791-2H

⑭ 公開 昭和55年(1980)11月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ 写真用塗布液

真工業株式会社内

⑯ 特 願 昭54-58489

⑰ 出 願 昭54(1979)5月11日

⑱ 発 明 者 宮沢貞行

小田原市堀ノ内28番地小西六写
真工業株式会社内

⑲ 発 明 者 中村新一

小田原市堀ノ内28番地小西六写

⑳ 発 明 者 高田峻

小田原市堀ノ内28番地小西六写
真工業株式会社内

㉑ 出 願 人 小西六写真工業株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番
2号

㉒ 代 理 人 桑原義美

明 細 書

1. 発明の名称

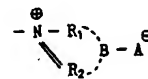
写真用塗布液

2. 特許請求の範囲

1) 写真構成要素の少くとも一層を構成する分散組成物層中にトリアゾール系紫外線吸収剤を非フルオロ化アニオン性界面活性剤により乳化分散せしめ、更に該分散組成物中に両性ベタイン型フルオロ化界面活性化合物を前記非フルオロ化アニオン界面活性剤の1〜50% (重量) 併せ含有せしめた事を特徴とする写真用塗布液。

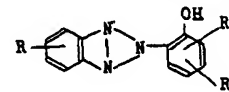
2) 前記両性ベタイン型フルオロ化界面活性化合物が下記一般式で示される親水性基を含んでいる化合物である特許請求の範囲第1項記載の写真用塗布液。

一般式



(R₁, R₂, R₃ は 1〜10 個の炭素原子を有するアルキル基、及び/または複素環式第4級窒素核を形成するのに必要な非金属原子、B は 1〜6 個の炭素原子を有するアルキレン基、複素環結合を含むアルキレン基、A はカルボキシレート基、スルホネート基である。)

3) トリアゾール系紫外線吸収剤が一般式



(R, R₁, 及び R₂ は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 1〜18 個のアルキル基、炭素数 1〜18 個のアルコキシ基、アリール基、及びアリロキシ基) で示される特許請求の範囲第1項記載の写真用塗布液。

4) 非フルオロ化アニオン性界面活性剤が、アルキル硫酸エステル塩類、スルフォコハク酸

塩類、又はスルフォ酸塩類である特許請求の範囲第1項記載の写真用塗布液。

2 発明の詳細な説明

本発明はトリアゾール型紫外線吸収剤を含む写真用塗布液に関し、特に塗布性が改良されかつ塗布液の経時安定性に優れた紫外線吸収フィルター層の用途に供する塗布液に関するものである。

汎用のカラー写真法において色画像を形成する色素はインドアニリン、インドフェノール及びアゾメタン系の色素から成っており、これらは例えばケー・ベンカタラム(K. Venkataraman) の「合成染料の化学」第4巻 341 ~ 357 ページ、(アカデミク出版 1971) やシー・イー・ナンネス・ミース (G.E. Kenneth Mees) 及びティー・エフ・ジェームス (T.H. James) の著書「ザ・セオリー・オブ・ザ・フोटोगラフイクプロセス」第3巻 352 ~ 396 ページ、その他多くの特許明細書例えば特公昭44-30494号公報や米国特許第3,779,765号明細書等の中に記載されているところの開放鎖ケトメチレン基を含む黄色形

- 3 -

成性カブラー、5-ピラゾロン又はインダゾロンを基体とするマゼンタ色形成性カブラー及びフェノール又はα-ナフトールを基体とするシアン色形成性カブラーを前駆体とし、第1アミノ発色現像主薬の酸化生成物とのカップリング反応により色素を形成させる方式が主流を成している。第1アミノ発色現像主薬は像様露光により感光したハロゲン化銀粒子を還元し、自身は酸化物となつて活性化する。通常用いられる発色現像主薬はp-フェニレンジアミンを基体としたものが主として用いられる。

画像を構成するこれらの色素は保存安定性が充分でなく特に紫外光の長時間照射により分解され褪色するので問題となつているカラー写真の画像保存性の向上は当該工業分野に携わるものの長年の夢であり、その為により安定な色素を求めて新規な色形成カブラーや発色現像主薬が探索されている。一方ではこうした発色現像法とは全く別の色画像形成法としてより堅牢なアゾ染料やフタロシアニン染料或はそれらの金属キレート染料を用

- 4 -

いる銀色素漂白法や染料拡散転写法などの方式を用いた一群のハロゲン化銀カラー写真材料も提供されている。

いずれにしても実用に供せられている多くのカラー写真は、その保存性、特に耐光性を増す目的で紫外線吸収フィルター層が設けられている。この紫外線吸収フィルター層はカラー写真画像の上に後から被覆することもあるが、多くの場合予めハロゲン化銀カラー写真感光材料の製造時にその構成層中の1層として内蔵されている。

この目的に供せられる紫外線吸収剤化合物は例えば米国特許第3,189,615号、同第3,253,921号、同第3,533,794号、同第3,004,896号、同第3,189,615号、同第3,745,010号、同第3,738,837号、同第3,498,097号、同第3,692,525号、同第3,761,272号、同第3,794,493号、同第3,754,919号、同第3,687,671号、同第3,705,805号、同第3,707,375号明細書等に示されるように多くの化合物が提案された。

これらの中で化合物自身の安定性に優れ且つ紫外光を有効に遮断し可視域に吸収を持たない化合物として、2-(2'-ヒドロキシアリール)ベンゾトリアゾール又は2-(2'-ヒドロキシアリール)-ナフトトリアゾール誘導体が特に秀でており、現在広くカラー写真感光材料に実用化されている。

これらの2-(2'-ヒドロキシアリール)-ベンゾトリアゾール又はナフトトリアゾール型化合物の写真構成層中への組込みは、該化合物をジブチルフタレート等の高沸点有機溶媒に溶かして水性コロイド液、主としてゼラチン水溶液中に乳化分散してなる水中油滴型の所謂オイルプロテクタッドタイプの紫外線吸収フィルター層として実施される。これらの技術は例えば米国特許第3,253,921号、同第3,533,794号明細書、特公昭42-26187号、同昭44-29620号、同昭44-763号、同昭44-5496号、同昭52-28693号公報、日本特許出願公開昭47-1026号、同昭47-10337号、同昭51-26035号公報等々にその詳細が記載されているが、化合物の構造のな

- 4 -

制約賦与と同類化合物の2種以上の併用、若しくは高沸点有機溶媒の選択などにより油滴分散粒子の安定化、特に結晶析出を防止することに力点がおかれこの化合物の実用上の最大の困難がこの点に集中されている事が認識出来る。然も処理の高温迅速化や製造原価の低減の要求は時代と共に益々高まり、それに伴つて写真用の薄膜化や高沸点有機溶媒の低減化が必然となるので、油滴分散粒子の安定化に対して益々深刻にならざるを得ないわけで、結晶化防止の爲の新しい技術が求められている。

一方、日本特許出願公告昭ワ-9303号公報や西ドイツ特許公開公報第2,124,262号同第1,961,638号公報等に記載されるようにフルオロ化された界面活性剤の使用による写真用塗布液の著しい表面張力の低下効果によつて塗布の飛躍的な均質化、薄膜化が可能となつた。そして更にフルオロ化合物が日本特許出願公告昭ワ-93130号公報や米国特許第3,734,924号明細書、日本特許出願公開昭ワ-133023号公報等には単

- 7 -

に塗布性能の向上のみならず、導電性賦与による塗膜の帯電防止や膜面の物理的性能の向上例えば膜面の摩擦係数の減少に有効であることが示されている。

これらフルオロ化界面活性化合物の中でフルオロ化アニオン性界面活性化合物は高価である許りでなく親水性コロイド中へ添加剤を分散するオイルプロテクト化の爲の乳化分散助剤としては適していない。即ち該化合物は通常この技術に常用されるアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ塩やジアルキルスルフォコハク酸ソーダ塩などのようなフルオロ化されないアニオン界面活性剤に比べて分散能力が劣り安定な微細油滴粒子エマルジョンを形成しない。又カチオン性やノニオン性更には両性ベタイン型の界面活性剤はフルオロ化、非フルオロ化に拘らず分散性能が劣り、通常この分野の乳化分散助剤としては殆ど使われない。又カチオン性界面活性剤の多くのものはフルオロ化、非フルオロ化に拘らずハロゲン化銀をかぶらせるので、ハロゲン化銀写真感光材料には適用できず、ハロ

- 8 -

ゲン化銀乳剤又はその露光層中にも添加することは好ましくない。

又写真構成層の紫外線吸収フィルター層を形成するに、コロイド溶液例えばゼラチン液中に高沸点溶媒を使用し紫外線吸収剤をフルオロ化アニオン性界面活性剤によつて油滴分散せしめると分散液を促進し、均質塗布に対する障害となる。例えば該活性剤による表面張力の低下に必要な最少量の添加によつても数時間程度で結晶化が起り、そのまゝ塗布した場合は塗布面の均質性が失われ、商品価値を失ひ、又塗布の直前の通過によつて結晶物を除去しても基材を目詰りさせ送液を困難化したり、更に紫外線吸収剤の有効濃度を減少させることになる。従つてトリアゾール系紫外線吸収剤を含む塗布液にはフルオロ化アニオン性界面活性剤の添加は好ましくない。

一方カチオン性のフルオロ化界面活性化合物の添加も表面張力低下効果はあるが前述の通りハロゲン化銀をかぶらせるので好ましくなく又、非イオン性フルオロ化界面活性化合物は写真カブリに

- 9 -

対しては何等影響を与えないが表面張力低下効果が充分でなく、満足な塗布性能を得ることができない。

本発明の目的はトリアゾール系紫外線吸収化合物の分散組成物を含む写真用塗布液の分散安定性を損わずに該液の表面張力を低下させることにある。又本発明の目的は塗布性能を向上させ均質薄膜塗布を有利にすることにある。更に塗布液の経時安定性の維持により、塗布歩留りを高めることにある。更にフルオロ化合物の組込みによる帯電防止特性や脱物性向上等の利益をもたらすことの出来る安定かつ写真的に無害な紫外線吸収フィルター用の塗布液を提供することにある。

本発明はトリアゾール系紫外線吸収剤の非フルオロ化アニオン性界面活性剤により乳化された分散組成物に該非フルオロ化アニオン性界面活性剤の1重量パーセント以上の重量パーセント以下の両性ベタイン型フルオロ化界面活性化合物を添加し、アニオン性、カチオン性又は非イオン性のフルオロ化合物を実質的に含有しない紫外線吸収

- 10 -

フィルター層のための写真用塗布液である。

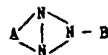
ここに油性ベンゾ又はナフトトリアゾール化合物を油滴分散する技術は米国特許第2,322,027号、同第2,501,171号明細書等に表示される色形成性カプラー等の油性添加剤の分散技術に準じ、例えば米国特許第3,253,921号明細書にその記載がある。本発明では紫外線吸収剤の油滴分散方法は非フルオロ化アニオン性界面活性剤の助けをかりて実施される。例えば該化合物をジブチルフタレートの様な高沸点永久溶媒に溶解し、必要ならばエチルアセタートの如き低沸点有機補助溶媒を加え、該液に非フルオロ化アニオン性界面活性剤を添加し、ホモジナイザー等を用いてゼラチン等の水透過性保護コロイド水溶液中に乳化することにより分散することができる。

本発明で用いる紫外線吸収剤は例えば米国特許第3,189,413号、同第3,253,921号明細書、日本特許出願公告昭サ-763号、同サ-27904号、同サ-26187号、同サ-29620号、日本特許出願公開昭サ-1026号、同サ-10537

- 11 -

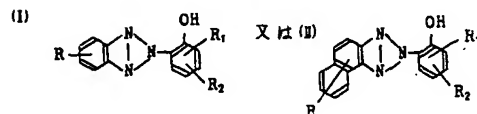
号公報等に記載されていて

一般式



(ここでAはトリアゾール環の2個の窒素原子へ2個の隣接炭素原子によつて結合した置換又は非置換のベンゼン環又はナフタレン環をあらわし、Bはフェニル基が結合されているトリアゾール環の窒素原子に対してオルト位に水酸基を含む置換又は非置換のフェニル基をあらわす)

によつて示される化合物を指称し、例えば一般式



(但しR, R₁及びR₂は水素原子;塩素,臭素,及びヨウ素等の如きハロゲン原子;ニトロ基;メチル,エチル,プロピル,イソプロピル,アミノプロピル,ブチル,sec-ブチル,クロロブチル,アミル,イソアミル,ヘキシル,オクチル,ノニ

- 12 -

ル,ステアラミドブチル,デシル,ドデシル,ペンタデシル,ヘキサデシル,オクタデシル,シクロペンジル,フェニルエチル,フェニルプロピル等の如き1〜18個の原子を有するアルキル基;メトキシ;プロポキシ,クロロプロキシ,デコキシ,ノノキシ,ジアミルフェノキシエトキシ,ペンタデコキシ,オクタデコキシ,カルボメトキシ,カルボプロキシ,カルボヘキソキシ,カルボドデコキシ,カルボペンタデコキシ等の如き1〜18個の炭素原子を有するアルコキシ基;フェニル,4-メチルフェニル,4-エトキシフェニル,2-ヘキソキシフェニル,3-ヘキソキシフェニル等の如きアリール基;フェノキシ,4-メチルフェノキシ,2-プロピルフェノキシ,3-アミルフェノキシ等の如きアリロキシ基であつて、R₁, R₂, R₃のうち少くとも1つは炭素数1以上の基である)

であらわされる化合物を包含する。

好ましい代変例として以下の化合物を挙げることもできる。

- 13 -

- | | |
|-----|--|
| 1-1 | 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール |
| 1-2 | 2-(2'-ヒドロキシ-5'-セ-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール |
| 1-3 | 2-(2'-ヒドロキシ-5'-セ-ブチルフェニル)-3-クロロベンゾトリアゾール |
| 1-4 | 2-(2'-ヒドロキシ-5'-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール |
| 1-5 | 2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-セ-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール |
| 1-6 | 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)ベンゾトリアゾール |
| 1-7 | 2-(2'-ヒドロキシ-3'-secブチル-5'-セ-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール |
| 1-8 | 2-(2'-ヒドロキシ-5'-フェニルフェニル)-3-クロロベンゾトリアゾール |
| 1-9 | 2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジクロ |

- 14 -

- ロフエニル)ベンゾトリアゾール
- 1-10 2-(2'-ヒドロキシ-3'-メトキシフエニル)-5-メチルベンゾトリアゾール
- 1-11 2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-860-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール
- 1-12 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-7-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール
- 1-13 2-(2'-ヒドロキシ-3'-7-ブチルフェニル)-5-メチルベンゾトリアゾール
- 1-14 2-(2'-ヒドロキシ-3'-オクタノキシフェニル)-ベンゾトリアゾール
- 1-15 2-(2'-ヒドロキシ-3'-7-オクタノルフェニル)ナフト(1, 2-α)トリアゾール
- 1-16 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-7-アミルフェニル)ナフト(1, 2-α)トリアゾール

- 15 -

- 1-17 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-7-ブチルフェニル)ナフト(1, 2-α)トリアゾール
- 1-18 2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルフェニル)ナフト(1, 2-α)トリアゾール
- 1-19 2-(2'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ-7-アミルフェニル)-5-メチルナフト(1, 2-α)トリアゾール
- 1-20 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-7-アミルフェニル)-5-メトキシナフト(1, 2-α)トリアゾール

本発明に用いられる分散助剤としての非フルオロ化アニオン性界面活性剤は炭素数8~30のフルオロ化されていない疎水性残基と、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-O^-(OM)_2$ (但しMはH又はアルカリ金属原子又はアンモニウム根を表わす)などの親水性アニオン性基とを併せもつ化合物を包含する。

具体的な例を挙げると、ラウリル硫酸ナトリウ

- 16 -

ム、セチル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等のアルキル硫酸エステル塩類；ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸トリエタノールアミン等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；ジ-2-エチルヘキシルスルフォコハク酸ナトリウム、ジ-ラウリルスルフォコハク酸ナトリウム等のアルキルスルフォコハク酸塩類；N-ラウロイルサルコシンナトリウム、N-ミリスチルサルコシンナトリウム等のN-アシルサルコシン塩類；モノラウリルリン酸-エステルナトリウム塩、ジ-P.O.E(10)ラウリルエーテルリン酸エステルナトリウム、トリ-P.O.E(5)セチルエーテルリン酸エステルのようなアルキル(ポリオキシエチレン)リン酸エステル類；アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩類等である。

2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-860-ブチルフェニル)ベンゾ-又はナフト-トリアゾール化合物の乳化分散へ適する

- 17 -

高沸点の有機永久溶媒は例えば米国特許第3,189,615号、同第3,253,921号明細書、日本特許出願公開昭51-26035号、同51-26037号、同51-27927号、日本特許出願公告昭52-26187号、同第-29620号公報等の一部記載されているが、好ましい例としてジ-n-ブチルフタレート(DBP)ジ-イソオクタノルフタレート、ジ-n-ノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジエチルサクシネート、ジブチルサクシネート、トリフェニルホスファート、トリクレジルホスファート(TCP)、モノフェニル-ジ-p-7-ブチルフェニル-ホスファート、モノ-n-ブチル-ジ-2-エチルヘキシルホスファート、ベンジルベンゾエート、n-ヘキシルベンゾエート、ブチル-0-メトキシベンゾエート、ジ-n-ブチルアジベート、ジオクタノルアジベート、ジ-n-ブチルマレエート、ジオクタノルマレエート、ジイソオクタノルセバケート、ジイソオクタノルアゼレート、ジオクタノルマレエート、ペラトロール、N、N-

- 18 -

ジエチルカプリル酸アミド、ノープタルーノープ
ンタデシルフェニルエーテル、グリセリルトリア
セテート、グリセリルトリブチレート、ブチルカ
ルビトールアセテート等がある。

これらの高沸点永久溶媒の他に低沸点の補助溶
媒を併用して分散することも可能である。好まし
い低沸点溶媒にはエチルアセテート、イソプロピ
ルアセテート、エチルプロピオネート、sec-ブ
チルアルコール、イソプロピルアルコール、2-
エチルヘキシルアルコール、テトラヒドロフラン、
シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチ
ルスルフォキシド、メチルセロソルブ等がある。

本発明の分散媒として利用される水透過性保護
コロイドはハロゲン化銀感光性乳剤粒子や油滴分
散物の保護コロイドとなり得る高分子物質を包含
し、ゼラチン及びゼラチン誘導体の他ポリビニ
ルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリ
ル酸ソーダ、ポリアクリル酸ポリアクリルアミ
ド共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体、
ステレン-無水マレイン酸コポリマーとポリビニ

- 19 -

性フルオロ化合物において見られること油滴
粒子の分散破壊を生じ難く又、カチオン性フル
オロ化合物において見られること写真用塗
布液に対する表面張力の低下効果が著しく大きい
点で両性ベタイン型フルオロ化合物がこの目的に
極めて有利である。両性ベタイン型が選ばれる
ことによつて2-(2'-ヒドロキシアリール)-ベン
ゾトリアゾール系化合物を含む写真用塗布液の
実用上の安定性が保証され、かつ塗布における均
質化、薄層化に特に有利に作用し、更に又米国特
許第2,681,294号、同第2,761,791号明細書等に
記載のあるスライドカバーを用いた多層同時塗
布技術を利用する場合にも本発明の塗布液を同
時塗布の任意の層に配置することが出来、例えば
同時塗布の最外層として支持体から最も近い側
に配置することも容易になる。多層同時塗布にお
いては塗布性の厚み方向に界面張力勾配を持たせ、
空気に接する最外層側が、支持体に接すべき最下

- 20 -

層アルコールの反応物、ポリビニル-メチルエー
テル-無水マレイン酸共重合体、カルボキシメチ
ルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、硫
酸セルロース、カルボキシメチル-デンプン、ヒ
ドロキシエチルデンプン等がある。

非フルオロ化アニオン性界面活性剤を用いた乳
化分散物を含む塗布液の表面張力は乳化剤の種類
や添加量、添加物、特にコロイド液中の油剤の密
度や油滴粒子のサイズ(表面積)等により異なるが、
40℃でおよそ30 dyne/cm以上であり非フルオロ化
アニオン性界面活性剤の種類や量を変えても30
dyne/cm以下に下げることが容易ではない。しか
しフルオロ化界面活性剤を用いれば塗布液の表面
張力を大幅に低下させることが出来、実に10~15
dyne/cm位までの低下が可能となる。

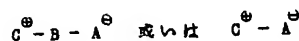
2-(2'-ヒドロキシアリール)ベンゾ又はナ
フトトリアゾール系化合物を含む写真用塗布液に
おいては、両性ベタイン型フルオロ化界面活性化
合物が最も望ましい結果を与える。即ちアニオン
性フルオロ化界面活性化合物及び一部の非イオン

- 20 -

層より表面張力が低くなるように配置すること
が意図され、これにより塗膜の延展性、均質性を
高め、高速薄層塗布を容易ならしめる。

ここに得られる利益は、上述の紫外線吸収フイ
ルター層を、より上位層に配置することの容易性
の他に、塗布液の経時安定性の向上とそれによる
塗布液ロットの拡大と歩留りの向上、高速薄層均
質塗布の容易化による品質上の改良や製造コスト
の低減などである。

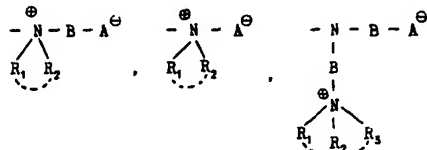
本発明で使用される両性ベタイン型フルオロ化
界面活性化合物は炭素数3~20の脂肪族炭化水素
基、とくにアルキル基などの水素原子の全部又は
一部をフッ素原子で置き換えた基を含む疎水性強
基と、両性ベタイン構造を有する親水性基を、一
分子中に併せ含有する化合物を指称する。両性ベ
タイン構造とは一分子中にアニオン性基とカチオ
ン性基とを併せ持ち分子内塩を形成している形を
言い、これらの両性イオンは一般に次式



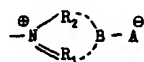
- 21 -

なる化合物で表わされ、 G^{\oplus} は有機カチオン残基であり、 $B-A^{\ominus}$ は共有結合したアニオン部を表わし、 A^{\ominus} はアニオン性残基、例えばカルボキシレート($-COO^{\ominus}$)、スルホネート($-SO_3^{\ominus}$)などを表わす。

このタイプの基は例えば式



或いは



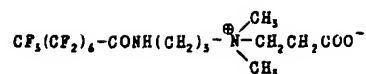
で表わされ、 R_1 、 R_2 および R_3 は1〜10個置ましくは1〜6個の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキル基であり、又は複素環式第4級窒素核を形成するのに必要な非金属原子を表わし、 B は好ましくは1〜6個の炭素原子を有する複素環結合を場合により含むアルキレン基である。

以下に典型的な両性ベタイン型フルオロ化界面

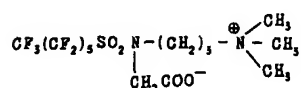
- 23 -

活性剤の例を挙げる。

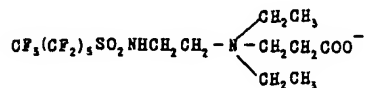
2-1



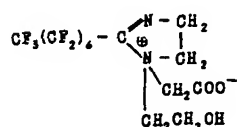
2-2



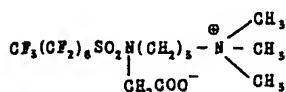
2-3



2-4



2-5

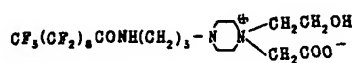


2-6

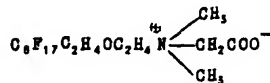


- 24 -

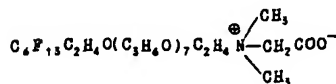
2-7



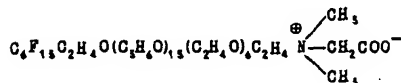
2-8



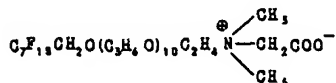
2-9



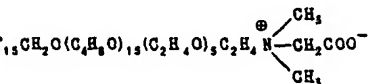
2-10



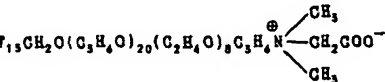
2-11



2-12

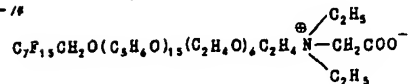


2-13

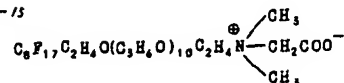


- 25 -

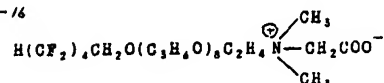
2-14



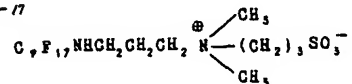
2-15



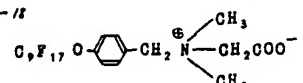
2-16



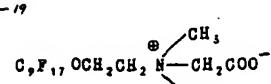
2-17



2-18

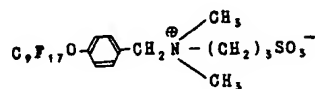


2-19

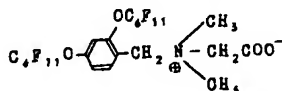


- 26 -

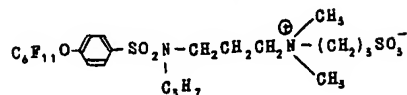
2-20



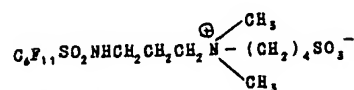
2-21



2-22



2-23



本発明の態様に従えば両性ベタイン型フルオロ化界面活性化合物は非フルオロ化アニオン性界面活性剤を用いて乳化分散された2-(2'-ヒドロキシアリール)-ベンゾ又は-ナフトトリアゾール型化合物の油滴分散物中に加えることが出来る。分散粒子の経時安定性を保証し、かつ表面張力の充分な低下効果を期待出来る添加量は、使われた非フルオロ化アニオン性界面活性化合物の1重量

- 21 -

イドとしての能力を損じ、支持体上に塗布した時、塩のゲル化(セフト)が不充分で展流れを起したり、乾燥工程で溶解して塗布ムラを生じるだけでなく余分な乾燥エネルギーを必要とし不経済である。しかしこの事は実際の塗布液製造において考慮すべき要素であるが、本発明を実施するに当り制約を受けるものではない。

本発明の塗布液中には写真材料として必要な性能を具備させる為に各種の添加剤を加えることが出来る。即ち、米国特許第3432300号、同3574627号、同3432200号、同2360290号明細書、日本特許出願公告昭47-4738号、同47-31286号、同47-31625号、同47-31626号、同47-32728号公報等に記載の抗酸化剤や色像安定化剤、米国特許第2336327号、同2360290号、同2403721号、同2728659号、同3439548号、同3287126号、同3482971号、同2710801号、同2816028号、同2418613号、同2704713号、同2732330号明細書等に記載の色汚染防止剤や色カブリ防止

- 22 -

パーセント以上10重量パーセント以下である。この範囲以下の添加では表面張力の低下効果が不充分であるし、10%以上越えて多量に添加した場合は実用上の塗布液の液性を損ねるのみならず、必ずしも表面張力のそれ以上の低下効果が得られない。写真用塗布液として適するのはこの範囲である。

実用されている2-(2'-ヒドロキシアリール)ベンゾトリアゾール化合物の分散には化合物1部に対し非フルオロ化アニオン性界面活性剤がおよそ0.005部~0.5部、望ましくは0.01~0.1部(重量部、以下同じ)が使用される。従つて塗布に先立つて併用添加される両性ベタイン型フルオロ化界面活性化合物は0.00005~0.005部以上0.0025~0.25部以下の量が使われるべきであり、より望ましくは0.0001~0.001部以上0.005~0.05部以下の量が用いられる。

本発明の塗布液のゼラチン等水透過性保護コロイド物質の濃度は支持体上への塗布に際し支障がない限り濃い方が望ましい。薄すぎると保護コロ

- 23 -

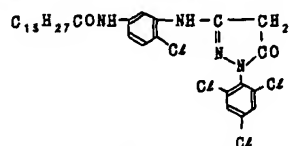
剤、日本特許出願公告昭47-24068号、同47-29060号、同47-10696号、同47-27692号、同47-21288号、同47-40909号、同47-30495号公報等に記載の螢光増白剤、日本特許出願公告昭47-42175号、同47-51898号、同47-44804号、同47-27068号、同47-16394号、同47-13168号公報や米国特許第253921号、同2274782号、同2527583号、同2956879号明細書等に記載のフィルター染料類、米国特許第3282499号明細書、日本特許出願公告昭47-55723号、同47-34198号公報等に記載の媒染剤の他、米国特許第2131038号、同2886437号、同2728663号、同3287135号、同3236652号、同2694716号、同2444605号、同2403927号、同3266897号、同3397987号明細書等に記載の安定剤なども添加することが出来る。更にゼラチン等の保護コロイド物質の架橋結合の目的に当分野において周知の硬膜剤を加えることもできる。常用される硬膜剤は例えばアルデヒド型、エポキ

- 24 -

の4 mg/100 cm²をジブチルフタレートと共に分散含有する銀換算で4.0 mg/100 cm²の青感色性沃臭化銀ゼラチン乳剤層の塗布液。

第2層、ゼラチン中間層の塗布液

第3層、マゼンタ色形成カプラー



の3 mg/100 cm²をトリクレジルホスフェートと共に分散含有する銀換算で3.8 mg/100 cm²の緑感色性塩臭化銀ゼラチン乳剤層の塗布液。

第4層、紫外線吸収剤として前記例示化合物

(I-5) を 2 mg/100 cm²

(I-2) を 2 mg/100 cm²

(I-14) を 1 mg/100 cm²

及び

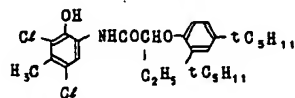
(I-16) を 1 mg/100 cm²

の5種をミックスしてジブチルフタレートに溶かし、ジ-2-エチルヘキシルスルフォコハク酸塩を

- 35 -

用いてゼラチン中に分散した分散組成物を含有する紫外線吸収剤層の塗布液。

第5層、シアン色形成カプラー



の2.8 mg/100 cm²をジブチルフタレートと共に分散含有する銀換算で2.5 mg/100 cm²の赤感色性塩臭化銀ゼラチン乳剤層の塗布液。

第6層、ゼラチン保護層のための塗布液

を米国特許第2761791号明細書に示される如きスライドホッパー型塗布装置を用いて6層同時塗布して成るカラー写真感光材料において、各塗布液の表面張力が表-2に示される範囲の値になるように意図して任意の塗布防剤を用いて調整した。

但し、第4層の紫外線吸収剤層層用塗布液中には両性ベタイン型フルオロ化界面活性化合物として前記例示化合物(2-7)を、比較として実施例-1で用いた化合物I、II及びIIIを用いて表面張力を調整した。(表-3)。

- 36 -

表 - 2

	第1層	第2層	第3層	第4層	第5層	第6層
表面張力 dyne/cm	32~26	32~26	30~25	25~20	23~17	20~15

表 - 3

フルオロ化合物 (アノク)	2-7	比較I	比較II	比較III
添加量 %	16	20	50	50
表面張力 dyne/cm	34.8	24.5	24.3	25.9
対応試料	A	B	C	D

* 非フルオロ化アニオン性界面活性剤に対する割合。

塗布に先立つて各塗布液中には含有するゼラチンの3%相当量のN、N', N'-トリスピニルスルフォニル-1, 3, 5-ヘキサ-ヒドロトリアジンが硬膜剤として添加された。塗布は140 m/minの速度で実施され、表-3に示された5種類の異なるフルオロ化合物により調整された紫外線吸収剤層を有する試料が準備された。

これらの試料の塗膜の均質平滑性を顕微鏡により

- 37 -

判定し更に20℃ 55% RHの条件下に7日間及び30℃ 80% RHの促進条件下に2日間放置後光顕微鏡光し、下記の処理液で発色現象処理を行い、常用のセンチメートルにより写真特性を求めた。

発色現象 30℃ 3 1/2 分

ベンジルアルコール	15.5 g
水酸化ナトリウム	0.5 g
臭化カリウム	0.3 g
ヘキサメチリン酸ナトリウム	0.5 g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0 g
塩酸ヒドロキシルアミン	4.0 g
炭酸ナトリウム(一水塩)	28.0 g
N-エチル-N-(メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-p-フェニレンジアミン・セスキサルフェート・モノヒドレート	4.8 g

水を加えて1 Lにする pH=10.2

漂白定着 30℃ 1 1/2 分

チオ硫酸アンモニウム	75.0 g
無水亜硫酸ナトリウム	15.0 g
EDTA-鉄ナトリウム塩	100 g

- 38 -

EDTA-ナトリウム塩

5.0 g

水を加えて1Lにする

水洗 25~35℃ 3分

得られた結果を表-4に示す。

表 - 4

試 料	比 感 度			カ プ リ			造 布 性
	B	G	R	B	G	R	
A	100	100	100	0.02	0.02	0.02	▲ラ多く液割れ ヘジキあり
B(本発明)	100	98	98	0.02	0.02	0.02	良 好
C	98	98	98	0.02	0.02	0.02	尾引筋多発
D	96	91	106	0.03	0.04	0.17	尾引筋少々あり
E	100	98	98	0.02	0.02	0.02	尾引筋やゝ多い

以上の結果から本発明の態様に従えば造布性、
写真特性及び紫外線吸収フィルター層用造布液の
経時安定性を共に満足させる事が理解出来る。

代 理 人 桑 原 義 美

- 37 -

